

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-261376

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl.

C03C 17/22  
C03C 17/06  
C03C 17/23  
G02B 1/10  
// B60J 1/00

(21)Application number : 2000-076841

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 17.03.2000

(72)Inventor : KONDO SHINJI

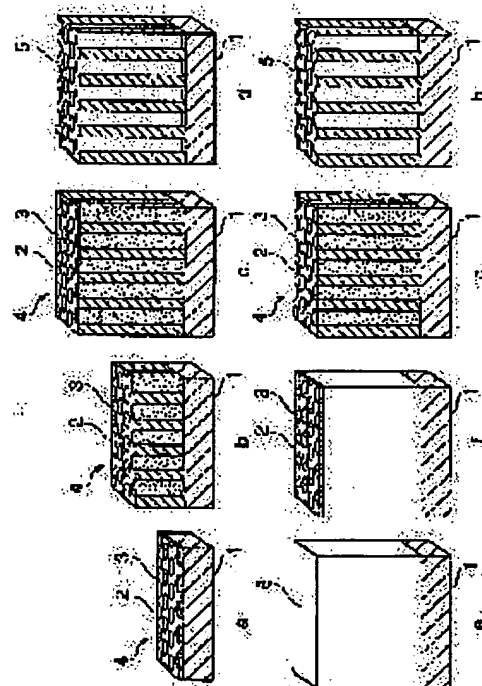
YONEDA TAKASHIGE

(54) ANTI-FOGGING FILM, AND SUBSTRATE WITH ANTI-FOGGING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an anti-fogging film having a high film strength and excellent adhesivity to a substrate.

SOLUTION: This anti-fogging film is formed by removing one-dimensionally grown columnar phases 2 from a composite film 4 consisting of a great number of the columnar phases 2 and a matrix phase 3 surrounding the columnar phases on a substrate 1 and has a great number of one-dimensionally penetrated pores enclosed by walls continuous from one surface of the film to the other surface and  $\leq 30^\circ$  contact angle to water.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

**BEST AVAILABLE COPY**

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(11)特許出願公開番号

特開2001-261376

(P2001-261376A)

(43)公開日 平成13年9月26日(2001.9.26)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	ページ・(参考)
C 0 3 C	17/22	C 0 3 C	17/22 Z 2 K 0 0 9
	17/06		17/06 Z 4 G 0 5 9
	17/23		17/23
G 0 2 B	1/10	B 6 0 J	1/00 H
// B 6 0 J	1/00	G 0 2 B	1/10 Z
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)			

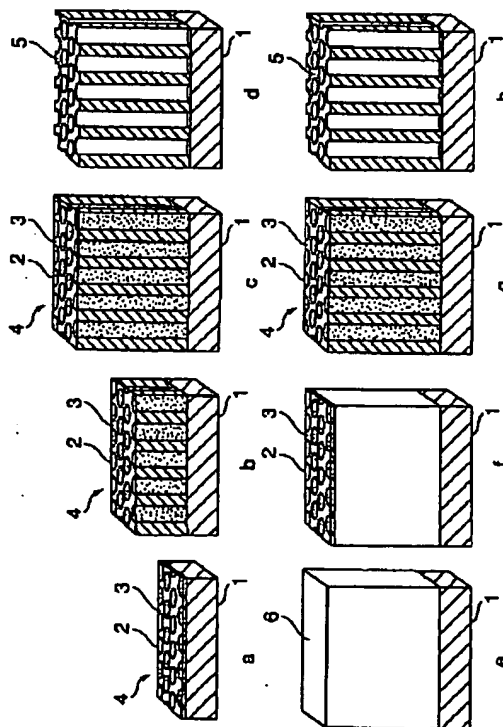
(21)出願番号	特願2000-76841(P2000-76841)	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22)出願日	平成12年3月17日(2000.3.17)	(72)発明者	近藤 新二 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72)発明者	米田 貴重 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		Fターム(参考)	2K009 CC03 CC14 DD03 DD04 EE02 4G059 AA01 AB07 AB11 AC21 EA01 EA04 EA05 EA07 EA11 EA12 EB03 EB04 EB06 EB07

(54) 【発明の名称】 防曇膜および防曇膜付き基体

(57) 【要約】

【課題】膜の強度が高く、基体との密着性にも優れた防曇膜の提供。

【解決手段】基体1上に一次元的に成長した多数の柱状相2と、それを取り囲むマトリックス相3とからなる複合膜4中の、柱状相2を除去することにより形成され、膜の一方の表面から他方の表面まで連続する壁で取り囲まれた一次元的に貫通する多数の気孔を有し、水に対する接触角が $30^\circ$ 以下である、防曇膜5。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に一次元的に成長した多数の柱状相と、それを取り囲むマトリックス相とからなる複合膜中の、一次元的に成長した柱状相を除去することにより形成された、膜の一方の表面から他方の表面まで連続する壁で取り囲まれた一次元的に貫通する多数の気孔を有する防曇膜であって、水に対する接触角が $30^\circ$ 以下であることを特徴とする防曇膜。

【請求項2】前記防曇膜が、酸化物、炭化物、ホウ化物、窒化物および金属から選ばれた1種以上からなる請求項1に記載の防曇膜。

【請求項3】前記一次元的に貫通する気孔の平均孔径が $1\sim 500\text{ nm}$ である請求項1または2に記載の防曇膜。

【請求項4】前記防曇膜の比表面積が $20\sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1、2または3に記載の防曇膜。

【請求項5】基体上に、請求項1、2、3または4に記載の防曇膜を有する防曇膜付き基体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一次元的に貫通する気孔（以下、一次元貫通気孔ともいう）を持つ防曇膜に関する。詳しくは、窓ガラス、鏡または光学レンズ表面等の曇り防止用防曇膜として好適に利用でき、高耐久性を有する防曇膜に関する。

【0002】

【従来の技術】浴室や洗面台の鏡は水蒸気を多量に含む空気に触れると、表面に光の波長程度かそれ以上の大きさの水滴が付着し、その水滴によって光が乱反射され曇を生じる。また、外気で冷やされた建築物の窓ガラス内面、自動車などの風防ガラス内面または眼鏡の表面に、光の波長程度かそれ以上の大きさの水滴が付着し、その水滴によって光が散乱されると曇を生じる。これらは、本来透明であるべきガラス表面に微小な水滴が付着することによる。

【0003】この問題の根本的な原因は、鏡や窓に使われるガラスの表面が親水性と疎水性の中間の性質（純水の接触角で $50\sim 90^\circ$ 程度）を示し、液滴が半球状にガラス表面に付着することに起因する。このような問題は、ガラスのみならず水に対する濡れ性がガラスと同等である金属、セラミックスまたはある種のプラスチックでも同様に起こりうる。

【0004】このように表面が微小な液滴の付着によって曇る問題を解決するために、ガラスやプラスチックの表面に親水性の膜を形成し、水滴が付着しても半球状にならないようにすることで防曇性を発現させる方法などが提案されてきた。具体的には、A)ジメチルアルキルアンモニウムクロリドなどの有機カチオン界面活性剤でガラスやプラスチックの表面を親水化処理する方法、B)界面活性剤や酸化チタンを練り込んだ透明樹脂

フィルムをガラスやプラスチックの表面に貼り付ける方法などが提案されてきた。

【0005】また、C)ガラスやプラスチックなどの表面に多孔質の無機膜（アルミナやアルミナ-シリカ系など）を形成し、表面の凹凸によって親水性の向上を図る方法などが試みられてきた。

【0006】しかし、A)の方法においては、界面活性剤の付着力が弱いため、窓ガラスや自動車の風防ガラスに用いた場合、すぐに界面活性剤成分が脱離して親水効果および防曇効果がなくなる問題があった。また、B)の方法では、界面活性剤成分が透明樹脂フィルムから溶出して親水効果が低減したり、透明樹脂フィルムが太陽光で劣化し透明性を失う問題があった。

【0007】C)の方法は、上記有機膜を用いる方法に比べてある程度耐久性の向上が期待できる。しかし、このような膜では、防曇効果を上げるため膜の気孔率を増加させると、膜そのものの強度、および、膜と基板との密着強度が低くなる、特性上相矛盾する問題が生じる場合が多かった。

【0008】また、通常、多孔質無機膜を形成する場合、シリカやアルミナなどの微粉末を含むセラミックスラリーを調整し、スラリーをディップ法やドクターブレード法などでガラスやプラスチックの表面に塗布した後に加熱、乾燥または焼結する方法が用いられるが、この方法で作られる膜では、膜中に含まれる気孔の気孔径を揃えるのが難しく、数十 $\mu\text{m}$ の孔が必ず存在するのが通例である。このように大きな孔が膜表面に存在すると、この孔に空気中に浮遊するタバコのヤニや各種粉塵などの微粒子がはまりこみ簡単な洗浄ではこれらを取り除くことが困難になる問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術が有する前述の欠点を解消し、膜の強度が高く、基体との密着性にも優れる防曇膜および防曇膜付き基体の提供を目的とする。本発明はまた、汚れが落ちやすい前記防曇膜および防曇膜付き基体の提供を目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、基体上に一次元的に成長した多数の柱状相と、それを取り囲むマトリックス相とからなる複合膜中の、一次元的に成長した柱状相を除去することにより形成された、膜の一方の表面から他方の表面まで連続する壁で取り囲まれた一次元的に貫通する多数の気孔を有する防曇膜であって、水に対する接触角が $30^\circ$ 以下であることを特徴とする防曇膜を提供する。

【0011】本発明においては、マトリックス相が防曇膜を構成する材料となり、該マトリックス相は緻密質体である。本発明の防曇膜は、二段階のプロセスで形成される。すなわち、第一段階では、一次元的に成長した多数の柱状相と、それを取り囲むマトリックス相とからな

る複合膜を形成し、次に、第二段階で、その複合膜中の一次元的に成長した柱状相をエッチングで除去し、マトリックス相のみを残留させる。

【0012】第一段階において複合膜を形成する方法としては、一次元的に成長した柱状相とそれを取り囲むマトリックス相とからなる複合膜を物理的成膜法により直接形成する方法（以下、複合膜の第一形成方法ともいう）と、まずアモルファス前駆体膜を基体上に形成し、つぎに熱処理によって共晶反応を起こし、これにより一次元的に成長した柱状相とそれを取り囲むマトリックス相とからなる複合膜を形成する方法（以下、複合膜の第二形成方法ともいう）、とが挙げられる。

【0013】図1は、本発明の防曇膜を形成する手順を示す模式図である。図中、a～dは、複合膜の第一形成方法を用いて、本発明の防曇膜を形成する手順を示し、aは基体1上に物理的成膜法により柱状相2とマトリックス相3とからなる複合膜4を形成した状態（初期）、bは同様に複合膜4を形成した状態（中期）、cは複合膜4の形成が終了した状態、dは選択エッチングにより一次元的に成長した柱状相2を除去し、本発明の防曇膜5が形成された状態、をそれぞれ示す。

【0014】また、e～hは、複合膜の第二形成方法を用いて、本発明の防曇膜を形成する手順を示し、eは遷移金属を含むアモルファス前駆体膜6を基体1上に形成した状態、fは熱処理によって膜表面に共晶組織が形成された状態、gは表面からの酸素拡散によって共晶反応界面が膜・基板界面まで移動し、最終的に一次元的に成長した柱状相（遷移金属酸化物結晶）2とそれを取り囲むマトリックス相3からなる共晶組織が形成され、複合膜4ができた状態、hは選択エッチングにより一次元的に成長した柱状相2を除去し、本発明の防曇膜5が形成された状態、をそれぞれ示す。

【0015】複合膜の第一形成方法において、複合膜を形成する物理的成膜法としては、スパッタ法、蒸着法、CVD法、レーザーアブレーション法、分子線エビタキシー法などが挙げられる。このなかでもスパッタ法は、緻密な膜を得やすいこと、基体との密着性が高い膜が得られることに加えて量産性や大面積成膜性に優れており、特に好ましい。

【0016】スパッタ法によって複合膜を形成する場合、柱状相を形成する材料と、マトリックス相を形成する材料を用いてターゲットを構成する方法としては、特に限定されないが、柱状相を形成する材料の粉末と、マトリックス相を形成する材料の粉末を混合したものをターゲットとすることができる。

【0017】また、柱状相を形成する材料からなるターゲットの上に、マトリックス相を形成する材料からなる数mm程度の大きさの薄片を多数配置し、複合ターゲットとしたものも好適に利用できる。反対に、マトリックス相を形成する材料からなるターゲットの上に、柱状相

を形成する材料からなる数mm程度の大きさの薄片を多数配置し、複合ターゲットとしたものも好適に利用できる。

【0018】複合膜の第一形成方法によって複合膜を製作する場合、柱状相とマトリックス相の材料の組み合わせとしては、柱状相の材料とマトリックス相の材料が製膜時に相分離を起こす組み合わせであればよい。本発明においては、柱状相をエッチング後の細孔部分に、柱状相を取り囲むマトリックス相を残留相として利用するため、柱状相の材料としては、柱状に成長しやすい金属であって、酸・アルカリ等に容易に溶解し、マトリックス相の材料との結合エネルギーが小さく還元されやすい金属または合金が好ましい。

【0019】柱状相の材料の例としては、実用的にはスパッタ時の取り扱いの容易さを考慮し、V、Cr、Mn、Ni、Fe、Co、Cu、Znなどの3d遷移金属およびそれを主成分とする合金、Mgなどのアルカリ土類金属およびそれを主成分とする合金から選ばれる1種以上が挙げられる。その他、Al、In、SnおよびPbなども利用できる。

【0020】残留相として利用するマトリックス相の例としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ムライト、コーディエライト、スピネル、ゼオライト、フォスフェイトなどの酸化物、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ジルコニウムなどの炭化物、ホウ化チタン、ホウ化ジルコニウム、炭化ホウ素などのホウ化物、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ジルコニウムなどの窒化物、Cr、Ni、Cu、Au、Al、Ptなどの金属、から選ばれる1種以上が挙げられる。

【0021】複合膜の第一形成方法においては、柱状相とマトリックス相の材料の混合比および成膜条件を制御することにより、一次元的に成長した柱状相のまわりをマトリックス相が取り囲んだ微細組織が形成される。例えばスパッタ法で複合膜を形成する場合、成長する柱状相の平均直径は、柱状相とマトリックス相の体積分率および成膜条件（スパッタ時のArガス圧）によって変化する。

【0022】次元貫通気孔の直径は一次元的に成長する柱状相の直径にほぼ一致するため、エッチング後に最終的に得られる本発明の防曇膜の次元貫通気孔の平均孔径は、柱状相とマトリックス相の材料の混合比および成膜条件（スパッタ時のArガス圧や基板温度等）によって変えることができる。例えば、Co-SiO<sub>2</sub>系の場合、2PaのArガス圧で製膜した膜中のCoの粒径が8nmであるのに対して、8PaのArガス圧で製膜した場合Coの粒径が約40nmになることが確認されている。

【0023】複合膜の第二形成方法において、アモルファス前駆体膜を形成する方法としては、スパッタ法、蒸着法、CVD法、レーザーアブレーション法、分子線エ

ビタキシー法などの物理的成膜法や、ゾル・ゲル法、スプレーパイロリシス法または塗布法などの溶液法、さらに、メッキ法など利用できる。このなかでもスパッタ法は緻密な膜を得やすいこと、基体との密着性が高い膜が得られることに加えて量産性や大面積成膜性に優れており、特に好ましい。

【0024】スパッタ法等によってアモルファス前駆体膜を形成する場合、柱状相を形成する材料と、マトリックス相を形成する材料を用いてターゲットを構成する方法としては、特に限定されないが、柱状相を形成する材料の粉末と、マトリックス相を形成する材料の粉末を混合したものをターゲットとすることができる。例えば、 $\text{Fe-Si-O}$ 系のアモルファス前駆体膜を形成する場合、 $\text{FeO}$ 粉末と $\text{SiO}_2$ 粉末を混合したものをターゲットとして使用できる。

【0025】複合膜の第二形成方法において、最初に形成されるアモルファス前駆体膜に含まれる元素の組み合わせとしては、遷移金属とそれ以外の金属元素および酸素がある。遷移金属の例としては、熱処理後に、膜中に含まれる他の金属と分離して別々の化合物相となるものであればよいが、熱処理時の取り扱いの容易さ等を考慮し、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ などの3d遷移金属や、これらの金属を主成分とする合金、その他の多価陽イオン $\text{Ce}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Er}$ などの希土類元素、から選ばれる1種以上が挙げられる。

【0026】遷移金属以外の金属元素としては、続いて行われる熱処理時に遷移金属と反応しないものであればよい。この金属元素は熱処理時に柱状相(遷移金属化合物針状結晶)を取り囲むマトリックス相となりエッチング後に一次元貫通気孔を持つ膜を構成する成分となるため、膜の利用目的によって選ばれる。例えば、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{In}$ などが挙げられる。

【0027】アモルファス前駆体膜をスパッタ成膜する場合、後に行われる加熱処理によって一次的に成長する柱状相の直径は、スパッタ時の $\text{Ar}$ ガス圧により変化する。例えば $\text{Fe-Si-O}$ 系の膜の場合、 $2\text{Pa}$ の $\text{Ar}$ ガス圧で製膜した膜を $600^\circ\text{C}$ で熱処理すると約 $4\text{nm}$ の直径のヘマタイト( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )が析出するが、 $8\text{Pa}$ の $\text{Ar}$ ガス圧で製膜した場合、同様の処理を行うと直径約 $20\text{nm}$ のヘマタイトが析出する。一次元貫通気孔の直径は一次的に成長する柱状相の直径にほぼ一致するため、エッチング後に最終的に得られる本発明の防曇膜の一次元貫通気孔の平均孔径は、成膜条件(スパッタ時の $\text{Ar}$ ガス圧)によって、制御できる。

【0028】複合膜の第二形成方法においては、遷移金属とそれ以外の金属および酸素を含むアモルファス前駆体膜を加熱処理して、遷移金属酸化物とそれ以外の金属の酸化物が分離析出する、共晶分解反応を起こさせる。このアモルファス相からの二相析出は同時に、しかも膜表面から起こることが重要である。加熱するときの処理

条件としては共晶分解反応が起こる条件であればよい。すなわち、温度については、共晶分解反応が起こる温度でなおかつ反応が十分な速度で進行する温度であればよい。具体的には $400\sim 650^\circ\text{C}$ 程度の温度が好ましい。

【0029】共晶分解反応を引き起こすためには遷移金属の価数を変化させる必要がある。この方法としてアモルファス前駆体膜を酸化性の雰囲気中で処理する場合と還元性の雰囲気中で処理する方法の2つが可能である。酸化物の共晶反応の場合、還元雰囲気中で処理すると不均一核形成して均一な共晶組織が形成されない場合がある。この場合には酸化雰囲気中で熱処理することにより均一な共晶組織を形成できる。

【0030】第二段階では、第一段階で形成された複合膜から、一次的に伸びた柱状相のみを酸やアルカリを用いて選択的にエッチングし、取り除く。このエッチング処理で用いる酸としては硫酸、塩酸、硝酸、シュウ酸、酢酸など、柱状相のみを選択的に取り除くのに適したものが選ばれる。例えば、複合膜の第一形成方法によって作製された金属コバルト・シリカ複合膜から金属コバルトを取り除くには $0.1\text{mol/L}$ の硝酸水溶液で数分間処理するだけで金属コバルトのみを完全に除去できる。

【0031】また、複合膜の第二形成方法によって形成された $\text{Fe-Si-O}$ 系の複合膜の場合、一次的に伸びたヘマタイトは塩酸の水溶液に可溶であるのに対して、シリカは同溶液に不溶であるため、約 $6\text{mol/L}$ の塩酸水溶液に膜を浸漬することにより選択エッチングできる。

【0032】本発明の防曇膜は、上述のようにして形成されたものであり、膜の一方の表面から他方の表面まで連続する壁で取り囲まれた一次的に貫通する多数の気孔を有する防曇膜であって、水に対する接触角が $30^\circ$ 以下の膜である。水に対する接触角が $30^\circ$ 超では、十分な防曇効果が得られない。

【0033】本発明の防曇膜は、酸化物、炭化物、ホウ化物、窒化物および金属から選ばれた1種以上からなり、用途に応じて選択されるが、耐久性、強度、化学的安定性、形成しやすさ等の観点から、酸化物が最も好ましい。また、防曇性の観点からはシリカが好ましい。

【0034】また、本発明の防曇膜における、一次的に貫通する気孔の平均孔径は、 $1\sim 500\text{nm}$ であることが好ましい。 $1\text{nm}$ 未満では、十分な防曇効果が得られず、また、 $500\text{nm}$ 超では、十分な防曇効果が得られないように、膜の強度または基体との密着性も低下する可能性がある。

【0035】さらに、本発明の防曇膜の比表面積は、 $20\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。 $20\text{m}^2/\text{g}$ 未満では、十分な防曇効果が得られず、また、 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 超では、十分な膜強度が得られない可能性が

ある。

【0036】本発明はまた、基体上に、前記防曇膜を有する防曇膜付き基体を提供する。本発明の防曇膜を形成する基体としては、複合膜の第一形成方法を用いる場合は、ガラス、セラミックス、金属、プラスチック等の基板またはフィルムを使用でき、また、複合膜の第二形成方法を用いる場合は、ガラス、セラミックス、耐熱金属等の基板またはフィルムを使用できる。

【0037】耐熱金属としてはFe、Ni、Cr、Vなどからなるステンレス鋼やハステロイなどの耐酸化性の合金が好適である。また、本発明の防曇膜を、多孔質セラミック基板等の、表面に凹凸を有する基体上に形成する場合、表面の凹凸があまり激しくなければ、第一形成方法による複合膜、または、第二形成方法によるアモルファス前駆体膜を直接形成すればよい。基体表面の凹凸が激しく第一段階の膜の直接形成が難しい場合には、基体表面の凹凸を、樹脂その他の材料で充填したのち表面を研磨して平滑にし、平滑な基体表面上に本発明の防曇膜を形成すれば、十分な密着強度を確保できる。本発明の防曇膜は、車両の風防ガラス、建築物の窓ガラス、鏡、光学レンズ等に使用される防曇膜などに好適である。

【0038】

【作用】本発明の防曇膜は、膜表面から連続する気孔が膜内部まで存在することから、表面に付着した水滴が膜内部まで浸透し実用上防曇効果を示す程度に高い親水性を有する。

【0039】さらに、本発明の防曇膜は一次元の貫通気孔のまわりを連続したマトリックス相が取り囲んでいるため、従来からある多孔質無機膜に比べて原理的に膜強度が大きく、基体との密着性も良い。膜強度が大きいことは、従来の多孔質無機防曇膜がセラミック粒子を焼結などで緩く結合したものであるのに対して、本発明の膜では一次元貫通気孔を取り囲むマトリックスが完全に連続した一体成形物であることによる。

【0040】また、基板との密着性についても、第一段階の複合膜（第二形成方法によるアモルファス前駆体膜を含めて）をスパッタ法等で形成すれば特に密着性の高い膜が得られる。また、従来の多孔質無機膜は、防曇効果を上げるため膜の気孔率を増加させると、膜そのものの強度、および、膜と基板との密着強度が低くなる、特性上相矛盾する問題が生じる場合が多かったが、本発明の防曇膜では、高い防曇効果を維持しつつ、膜の強度と、基体との密着性を、両方とも高くすることができ、防曇性と高耐久性を有する防曇膜を実現できる。

【0041】

【実施例】（実施例1）複合膜の第一形成方法を用いて、厚さ1.2mmのソーダライムガラス基板上に金属CoとSiO<sub>2</sub>の2相からなる複合膜を形成した。スパッタに際しては、直径15.24cmの金属Coターゲ

ットの上に5mm角のSiO<sub>2</sub>チップを置いた複合ターゲットを用いた。ターゲットの片面の全表面積のうち20%を占めるようにSiO<sub>2</sub>チップの量を調節した。真空槽を5×10<sup>-4</sup>Paまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2Paになるように流量調節し600Wの高周波入力によりプラズマを発生させた。成膜速度は約0.25nm/secであり、成膜時には積極的な基板加熱や基板バイアス印加は行わなかった。なお、基板周辺部は、マスクを施して、膜を形成しなかった。

【0042】このようにして形成したCo-SiO<sub>2</sub>複合膜をTEM（透過型電子顕微鏡）で観察した結果、平均粒径約10nmのCo結晶粒子が柱状に成長しており、そのまわりをアモルファスのSiO<sub>2</sub>マトリックス相が取り囲んでいることが確認された。

【0043】第二段階として、上記の方法で形成した膜厚500nmのCo-SiO<sub>2</sub>複合膜を0.1mol/Lの硝酸水溶液に5分間浸漬してエッチングを行った。Co-SiO<sub>2</sub>複合膜からCoの柱状相をエッチングにより取り除いた後の膜をSEM（走査型電子顕微鏡）で観察した結果、Co柱状相が溶出し、SiO<sub>2</sub>マトリックス相が残留していることが確認された。

【0044】図2は、以上のようにして形成された防曇膜の液体窒素温度での等温吸脱着曲線である。図から、差圧(P/P<sub>0</sub>)=0.6付近で明瞭な窒素ガスの吸着・脱離が見られ、得られた防曇膜が直径10nm程度の細孔を多数有し、孔の内壁の比表面積が約1000m<sup>2</sup>/g（活性炭に相当する程度）であることがわかる。

【0045】また、得られた防曇膜の表面に直径約1mmの純水の水滴を滴下して接触角を測定したところ約15°であった。また、得られた防曇膜を基板ごと冷蔵庫に入れ1時間保持し5℃程度に冷やした後に、取り出して呼吸を吹きかけたところ、膜のある部分には曇が生じないのに対して、膜のないガラス表面には微小な水滴が付着して曇が生じ不透明になった。

【0046】上述の防曇膜の耐久性を、テーパー耐摩耗性試験により調べたところ、1000回転しても水の接触角、防曇性能、透明性等に変化は見られなかった。なお、テーパー耐摩耗性試験は、市販のCS10型テーパー摩耗輪とJIS R6252に規定するAA180番の研磨紙と同等の品質の研磨紙を用い、500gの荷重をかけ、60rpmで1000回転して膜を摩耗させることによって行った。以下の例におけるテーパー耐摩耗性試験も同様である。

【0047】（比較例1）ポリスチレン微粒子（平均粒子径0.06μm）を分散させたエチルシリケート水溶液に塩酸を加えて粘度調整したコーティング液を、ソーダライムガラス基板表面に塗布した後、約400℃に加熱し、膜厚500nmの多孔質シリカ膜を形成した。実施例1と同様のテーパー耐摩耗性試験により耐久性を調

べたところ、1000回では、膜が一部剥離し、透明性が損なわれた。

【0048】(実施例2)成膜速度を約0.3nm/secとしたこと以外は、実施例1と同様にして、膜厚500nmのCo-SiO<sub>2</sub>複合膜を形成した。このCo-SiO<sub>2</sub>複合膜内部の構造は、実施例1で得られたCo-SiO<sub>2</sub>複合膜と同様に、Co結晶粒子の柱状相のまわりをアモルファスのSiO<sub>2</sub>マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合にはCo結晶の平均粒子径が約20nmと大きくなっていることがわかった。

【0049】上記の方法で作製した膜厚500nmの試料を0.1mol/Lの硝酸水溶液に5分間浸漬してCo柱状相を溶解除去した。実施例1と同様にCo柱状相が溶出し、SiO<sub>2</sub>マトリックス相が残留した。膜の比表面積、純水に対する接触角は、それぞれ約1000m<sup>2</sup>/gおよび13°であり、呼吸を吹きかける実験により実施例1とほぼ同等の防曇効果があることが確認された。

【0050】(実施例3)実施例1と同様の複合ターゲットを用い、次のようにして、厚さ1.2mmのソーダライムガラス基板上に、Co-SiO<sub>2</sub>複合膜を形成した。すなわち、真空槽を5×10<sup>-4</sup>Paまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が8Paになるように流量調節し800Wの高周波入力によりプラズマを発生させた。成膜速度は約0.6nm/secであり、成膜時に基板温度を200℃に加熱した。

【0051】このCo-SiO<sub>2</sub>複合膜内部の構造は、実施例1で得られたCo-SiO<sub>2</sub>複合膜と同様に、Co結晶粒子の柱状相のまわりをアモルファスのSiO<sub>2</sub>マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合にはCo結晶の平均粒子径が約100nmと大きくなっていることがわかった。

【0052】上記の方法で作製した膜厚1500nmの試料を0.1mol/Lの硝酸水溶液に15分間浸漬してCo粒子を溶解除去した。実施例1と同様に、Co柱状相が溶出し、SiO<sub>2</sub>マトリックス相が残留した。膜の比表面積、純水に対する接触角は、それぞれ約1000m<sup>2</sup>/gおよび12°であり、呼吸を吹きかける実験により実施例1とほぼ同等の防曇効果があることが確認された。

【0053】(実施例4)実施例1と同様の複合ターゲットを用い、次のようにして、厚さ2mmの Hastelloy 板上に、Co-SiO<sub>2</sub>複合膜を形成した。すなわち、真空槽を5×10<sup>-4</sup>Paまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2Paになるように流量調節し400Wの高周波入力によりプラズマを発生させた。成膜速度は約0.35nm/secであり、成膜時には意図的な基板温度やバイアス印加は行わなかった。

【0054】このCo-SiO<sub>2</sub>複合膜内部の構造は、実施例1で得られたCo-SiO<sub>2</sub>複合膜と同様に、C

o結晶粒子の柱状相のまわりをアモルファスのSiO<sub>2</sub>マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合にはCo結晶の平均粒子径は約10nmであった。この方法で作製した膜厚800nmの試料を0.1mol/Lの硝酸水溶液に10分間浸漬してCo粒子を溶解除去した。実施例1と同様に、Co柱状相が溶出し、SiO<sub>2</sub>マトリックス相が残留した。膜の比表面積、純水に対する接触角は、それぞれ約1000m<sup>2</sup>/gおよび12°であり、呼吸を吹きかける実験により実施例1とほぼ同等の防曇効果があることが確認された。

【0055】(実施例5)実施例1と同様の複合ターゲットを用い、次のようにして、厚さ5mmのアルミナセラミックス基板上に、Co-SiO<sub>2</sub>複合膜を形成した。すなわち、真空槽を5×10<sup>-4</sup>Paまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2Paになるように流量調節し400Wの高周波入力によりプラズマを発生させた。成膜速度は約0.3nm/secであり、成膜時には意図的な基板温度やバイアス印加は行わなかった。

【0056】このCo-SiO<sub>2</sub>複合膜内部の構造は、実施例1で得られたCo-SiO<sub>2</sub>複合膜と同様に、Co結晶粒子の柱状相のまわりをアモルファスのSiO<sub>2</sub>マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合にはCo結晶の平均粒子径は約9nmであった。この方法で作製した膜厚700nmの試料を0.1mol/Lの硝酸水溶液に10分間浸漬してCo粒子を溶解除去した。実施例1と同様に、Co柱状相が溶出し、SiO<sub>2</sub>マトリックス相が残留した。膜の比表面積、純水に対する接触角は、それぞれ約1000m<sup>2</sup>/gおよび16°であり、呼吸を吹きかける実験により実施例1とほぼ同等の防曇効果があることが確認された。

【0057】(実施例6)実施例1と同様の複合ターゲットを用い、次のようにして、厚さ1.8mmのポリエチレンフィルムシート上に、Co-SiO<sub>2</sub>複合膜を形成した。すなわち、真空槽を5×10<sup>-4</sup>Paまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2Paになるように流量調節し400Wの高周波入力によりプラズマを発生させた。成膜速度は約0.2nm/secであり、成膜時には意図的な基板温度やバイアス印加は行わなかった。

【0058】このCo-SiO<sub>2</sub>複合膜内部の構造は、実施例1で得られたCo-SiO<sub>2</sub>複合膜と同様に、Co結晶粒子の柱状相のまわりをアモルファスのSiO<sub>2</sub>マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合にはCo結晶の平均粒子径は約15nmであった。この方法で作製した膜厚200nmの試料を0.1mol/Lの硝酸水溶液に5分間浸漬してCo粒子を溶解除去した。実施例1と同様に、Co柱状相が溶出し、SiO<sub>2</sub>マトリックス相が残留した。膜の比表面積、純水に対する接触角は、それぞれ約1000m<sup>2</sup>/gおよび28°であり、



呼吸を吹きかける実験により実施例1とはほぼ同等の防曇効果があることが確認された。

【0059】(実施例7) エポキシ樹脂を厚さ2mmの多孔質シリカプレート上に塗布し、硬化させたのち、基板表面をダイヤモンド研磨装置で研磨し、平滑な研磨面を得た。この基板の上に、実施例1と同様の複合ターゲットを用い、次のようにして、 $\text{Co-SiO}_2$ 複合膜を形成した。すなわち、真空槽を $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで排気したのちに $\text{Ar}$ ガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2Paになるように流量調節し400Wの高周波入力によりプラズマを発生させた。成膜速度は約0.35nm/secであり、成膜時には積極的な基板加熱や基板バイアス印加は行わなかった。

【0060】この $\text{Co-SiO}_2$ 複合膜内部の構造は、実施例1で得られた $\text{Co-SiO}_2$ 複合膜と同様に、 $\text{Co}$ 結晶粒子の柱状相のまわりをアモルファスの $\text{SiO}_2$ マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合には $\text{Co}$ 結晶の平均粒子径は約9nmであった。この方法で作製した膜厚300nmの試料を0.1mol/Lの硝酸水溶液に5分間浸漬して $\text{Co}$ 粒子を溶解除去した。実施例1と同様に、 $\text{Co}$ 柱状相が溶出し、 $\text{SiO}_2$ マトリックス相が残留した。膜の比表面積、純水に対する接触角は、それぞれ約1000 $\text{m}^2/\text{g}$ および8°であり、呼吸を吹きかける実験により実施例1とはほぼ同等の防曇効果があることが確認された。

【0061】(実施例8) 厚さ1.2mmのソーダライムガラス上に、次のようにして、 $\text{Co-TiO}_2$ 複合膜を形成した。スパッタに際しては、直径15.24cmの金属 $\text{Co}$ ターゲットの上に0.5mm角の $\text{TiO}_2$ チップを置いた複合ターゲットを用いた。ターゲットの片面の全表面積のうち30%を占めるように $\text{TiO}_2$ チップの量を調節した。真空槽を $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで排気したのちに $\text{Ar}$ ガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2Paになるように流量調節し400Wの高周波入力によりプラズマを発生させた。成膜速度は約0.4nm/secであり、成膜時には積極的な基板加熱や基板バイアス印加は行わなかった。

【0062】この $\text{Co-TiO}_2$ 複合膜内部の構造は、実施例1で得られた $\text{Co-SiO}_2$ 複合膜と同様に、 $\text{Co}$ 結晶粒子の柱状相のまわりをアモルファスの $\text{TiO}_2$ マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合には $\text{Co}$ 結晶の平均粒子径は約8nmであった。この方法で作製した膜厚250nmの試料を0.1mol/Lの硝酸水溶液に5分間浸漬して $\text{Co}$ 粒子を溶解除去した。実施例1と同様に、 $\text{Co}$ 柱状相が溶出し、 $\text{TiO}_2$ マトリックス相が残留した。膜の比表面積、純水に対する接触角は、それぞれ約1000 $\text{m}^2/\text{g}$ および28°であり、呼吸を吹きかける実験により実施例1とはほぼ同等の防曇効果があることが確認された。

【0063】また、エッチング後に得られたアモルファ

スの $\text{TiO}_2$ 膜を空气中600°Cで1時間加熱したところ、結晶質のアナターゼに変化し、なおかつ膜の比表面積がほとんど変化していなかった。

【0064】(実施例9) 厚さ1.2mmのソーダライムガラス上に、次のようにして、 $\text{Co-SiC}$ 複合膜を形成した。スパッタに際しては、直径15.24cmの金属 $\text{Co}$ ターゲットの上に0.5mm角の $\text{SiC}$ チップを置いた複合ターゲットを用いた。ターゲットの片面の全表面積のうち40%を占めるように $\text{SiC}$ チップの量を調節した。真空槽を $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで排気したのちに $\text{Ar}$ ガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2Paになるように流量調節し800Wの高周波入力によりプラズマを発生させた。成膜速度は約0.3nm/secであり、成膜時には積極的な基板加熱や基板バイアス印加は行わなかった。

【0065】この $\text{Co-SiC}$ 複合膜内部の構造は、実施例1で得られた $\text{Co-SiO}_2$ 複合膜と同様に、 $\text{Co}$ 結晶粒子の柱状相のまわりをアモルファスの $\text{SiC}$ マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合には $\text{Co}$ 結晶の平均粒子径は約6nmであった。この方法で作製した膜厚250nmの試料を0.1mol/Lの硝酸水溶液に5分間浸漬して $\text{Co}$ 粒子を溶解除去した。実施例1と同様に、 $\text{Co}$ 柱状相が溶出し、 $\text{SiC}$ マトリックス相が残留した。膜の比表面積、純水に対する接触角は、それぞれ約1000 $\text{m}^2/\text{g}$ および28°であり、呼吸を吹きかける実験により実施例1とはほぼ同等の防曇効果があることが確認された。

【0066】(実施例10) 厚さ1.2mmのソーダライムガラス上に、次のようにして、 $\text{Co-Si}_3\text{N}_4$ 複合膜を形成した。スパッタに際しては、直径15.24cmの金属 $\text{Co}$ ターゲットの上に0.5mm角の $\text{Si}_3\text{N}_4$ チップを置いた複合ターゲットを用いた。ターゲットの片面の全表面積のうち40%を占めるように $\text{Si}_3\text{N}_4$ チップの量を調節した。真空槽を $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで排気したのちに $\text{Ar}$ ガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2Paになるように流量調節し800Wの高周波入力によりプラズマを発生させた。成膜速度は約0.3nm/secであり、成膜時には積極的な基板加熱や基板バイアス印加は行わなかった。

【0067】この $\text{Co-Si}_3\text{N}_4$ 複合膜内部の構造は、実施例1で得られた $\text{Co-SiO}_2$ 複合膜と同様に、 $\text{Co}$ 結晶粒子の柱状相のまわりをアモルファスの $\text{Si}_3\text{N}_4$ マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合には $\text{Co}$ 結晶の平均粒子径は約6nmであった。この方法で作製した膜厚250nmの試料を0.1mol/Lの硝酸水溶液に5分間浸漬して $\text{Co}$ 粒子を溶解除去した。実施例1と同様に、 $\text{Co}$ 柱状相が溶出し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ マトリックス相が残留した。膜の比表面積、純水に対する接触角は、それぞれ約1000 $\text{m}^2/\text{g}$ および28°であり、呼吸を吹きかける実験により実施例1とはほぼ同等の防曇

効果があることが確認された。

【0068】(実施例11) 厚さ1.2mmのソーダライムガラス上に、次のようにして、Co-Cr複合膜を形成した。スパッタに際しては、直径15.24cmの金属Coターゲットの上に0.5mm角のCrチップを置いた複合ターゲットを用いた。ターゲットの片面の全表面積のうち40%を占めるようにCrチップの量を調節した。真空槽を $5 \times 10^{-4}$ Paまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2Paになるように流量調節し800Wの高周波入力によりプラズマを発生させた。成膜速度は約0.3nm/secであり、成膜時には積極的な基板加熱や基板バイアス印加は行わなかった。

【0069】このCo-Cr複合膜内部の構造は、実施例1で得られたCo-SiO<sub>2</sub>複合膜と同様に、Co柱状結晶粒子(柱状相)のまわりを、Cr結晶集合体からなるマトリックス相が取り囲んでいるが、この場合にはCo結晶の平均粒子径は約6nmであった。この方法で作製した膜厚250nmの試料を0.1mol/Lの硝酸水溶液に5分間浸漬してCo粒子を溶解除去した。実施例1と同様に、Co柱状相が溶出し、Crマトリックス相が残留した。膜の比表面積、純水に対する接触角は、それぞれ約1000m<sup>2</sup>/gおよび28°であり、呼気を吹きかける実験により実施例1とほぼ同等の防曇効果があることが確認された。

【0070】(実施例12) 厚さ1.2mmのソーダライムガラス上に、次のようにして、Co-ZrB<sub>2</sub>複合膜を形成した。スパッタに際しては、直径15.24cmの金属Coターゲットの上に1cm角のZrB<sub>2</sub>セラミックスチップを置いた複合ターゲットを用いた。ターゲットの片面の全表面積のうち40%を占めるようにZrB<sub>2</sub>セラミックスチップの量を調節した。真空槽を $5 \times 10^{-4}$ Paまで排気したのちにArガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2Paになるように流量調節し600Wの高周波入力によりプラズマを発生させた。成膜速度は約0.38nm/secであり、成膜時には積極的な基板加熱や基板バイアス印加は行わなかった。

【0071】このCo-ZrB<sub>2</sub>複合膜内部の構造は、実施例1で得られたCo-SiO<sub>2</sub>複合膜と同様に、Co結晶粒子の柱状相のまわりをアモルファスのZrB<sub>2</sub>マトリックス相が取り囲んでいるが、この場合にはCo結晶の平均粒子径は約10nmであった。この方法で作製した膜厚450nmの試料を0.1mol/Lの硝酸水溶液に5分間浸漬してCo粒子を溶解除去した。実施例1と同様に、Co柱状相が溶出し、ZrB<sub>2</sub>マトリックス相が残留した。膜の比表面積、純水に対する接触角は、それぞれ約1000m<sup>2</sup>/gおよび22°であり、呼気を吹きかける実験により実施例1とほぼ同等の防曇効果があることが確認された。

【0072】(実施例13) 厚さ1.0mmの耐熱ガラ

ス(コーニング#7059)基板上にFe-Si-Oの三成分からなるアモルファス前駆体膜をスパッタ法で形成した。スパッタには、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とSiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ体積比で70%および30%の割合で混合し焼結したものをターゲットに用いた。真空槽を $5 \times 10^{-4}$ Paまで排気した後にアルゴンガスを導入し、真空槽内部のガス圧が2PaとなるようにArガスの流量を調節し、4.4W/cm<sup>2</sup>の高周波を入力してプラズマを発生させた。このときの成膜速度は約0.2nm/secであった。

【0073】成膜したアモルファス前駆体膜をSEMで観察したところ、ガラス基板上に厚さ約120nmのアモルファス膜が形成されていた。アモルファス膜中にはクラックやボアなどの欠陥が見られず、非常に緻密な膜が形成されていた。引き続き、このアモルファス膜を空气中600℃で2時間、加熱処理した。加熱処理によって形成されたFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>複合膜をTEMで観察したところ、一次元的に伸びた針状のヘマタイト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)結晶とそのまわりを取り囲むシリカ(SiO<sub>2</sub>)が共晶組織を形成していることが確認された。ヘマタイト結晶は膜表面から基板との界面に向かって膜表面に垂直に伸びており、その直径は約4nmであった。

【0074】最後に、上記の方法で熱処理した膜を基板ごと約6mol/Lの塩酸水溶液に室温で48時間浸漬し、ヘマタイトのみ取り除いた。ヘマタイトを取り除いてできた防曇膜の断面をTEMで観察すると、アモルファスのシリカマトリックスと一次元的に伸びる貫通気孔が観察された。貫通気孔の直径は、酸処理前のヘマタイトの直径とほぼ同じ4nmであり、該貫通気孔がシリカ膜中に存在することが確認された。膜の比表面積、純水に対する接触角は、それぞれ約800m<sup>2</sup>/gおよび8°であり、呼気を吹きかける実験により実施例1とほぼ同等の防曇効果があることが確認された。

【0075】(実施例14) 厚さ1.0mmの耐熱ガラス(コーニング#7059)基板上にFe-Si-Oの三成分からなるアモルファス前駆体膜をスパッタ法で形成した。スパッタには、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とSiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ体積比で70%および30%の割合で混合し焼結したものをターゲットに用いた。真空槽を $5 \times 10^{-4}$ Paまで排気した後にアルゴンガスを導入し、真空槽内部のガス圧が8PaとなるようにArガスの流量を調節し、4.4W/cm<sup>2</sup>の高周波を入力してプラズマを発生させた。このときの成膜速度は約0.1nm/secであった。

【0076】成膜したアモルファス前駆体膜をSEMで観察したところ、ガラス基板上に、厚さ約80nmで、実施例13とほぼ同様のアモルファス膜が形成されていた。アモルファス膜中にはクラックやボアなどの欠陥が見られず、非常に緻密な膜が形成されていた。引き続き、このアモルファス膜を空气中600℃で2時間、加

熱処理した。加熱処理によって形成された $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 複合膜をTEMで観察したところ、実施例13と同様に、一次元的に伸びた針状のヘマタイトとそのまわりを取り囲むシリカが共晶組織を形成していた。ヘマタイト結晶は膜表面から基板との界面に向かって膜表面に垂直に伸びており、その直径は約20nmであった。

【0077】最後に、上記の方法で熱処理した膜を基板ごと約6mol/Lの塩酸水溶液に室温で48時間浸漬し、ヘマタイトのみ取り除いた。膜断面の微細組織をTEMで観察したところ、酸処理前のヘマタイトの直径とほぼ同じ直径の貫通気孔がシリカ膜中に存在することが確認された。膜の比表面積、純水に対する接触角は、それぞれ約1200 $\text{m}^2/\text{g}$ および5°であり、呼吸を吹きかける実験により実施例1とほぼ同等の防曇効果があることが確認された。

【0078】(比較例2) 実施例13において得られたアモルファス前駆体膜を、空气中800°Cで1時間、加熱処理した。加熱処理後の膜をTEMで観察した結果、ヘマタイト結晶は針状ではなく直径約10nmの球状でありシリカマトリックスに包まれるように析出していた。引き続き、上記の方法で熱処理した膜を基板ごと約6mol/Lの塩酸水溶液に浸漬したが、100時間後にも全てのヘマタイト結晶を取り除くことはできなかった。

【0079】

【発明の効果】本発明の防曇膜は、膜の一方の表面から他方の表面まで連続する壁で取り囲まれた一次元的に貫通する多数の気孔を有しているため、高い防曇性能を保持しつつ、膜の強度が高く、基板との密着性にも優れている。また、本発明の防曇膜は、多種類の基板に適用で

\*き、様々な組成で構成できる。

【0080】また、本発明の防曇膜中に含まれる気孔の直径は1~500nm程度でほぼ揃っており、数十 $\mu\text{m}$ 程度の巨大な孔は存在しない。したがって、空气中に浮遊するタバコのヤニや各種粉塵などの微粒子がはまりこむことがなく、簡単な洗浄でこれらを取り除くことができる。

【0081】本発明の防曇膜が、酸化物、炭化物、ホウ化物、窒化物を主成分とする場合には、鏡、建築用窓ガラス、自動車の風防ガラス、または光学レンズ表面等の曇り防止用防曇膜などに好適である。また、Cr、Ni、Cu、Au、Al、Ptなどの金属を主成分とする場合は、反射鏡、カーブミラーの表面コート、赤外線放射用コーティング用の防曇膜などに好適である。

【0082】本発明の防曇膜は、表面から膜内部まで貫通する気孔を持ち、大きな比表面積を持つことから、触媒機能および触媒担持機能を付加して表面に付着した有機物を光分解するなどにより、防汚機能を付加し、防曇性が持続する膜とすることもできる。

20 【図面の簡単な説明】

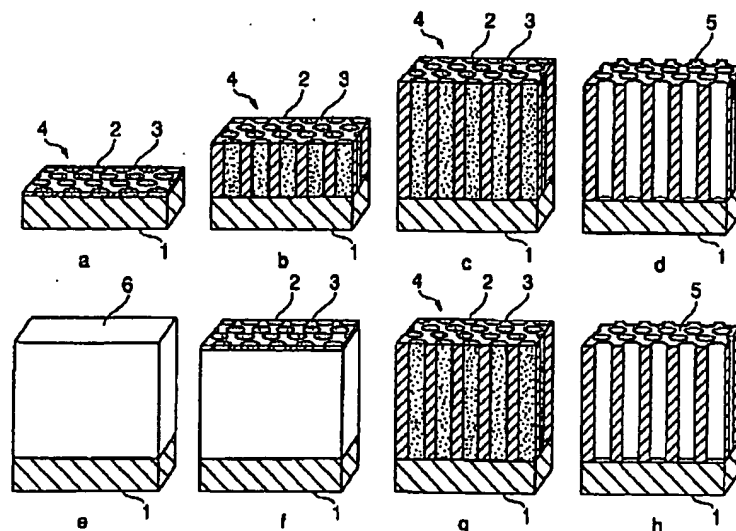
【図1】本発明の防曇膜を形成する手順を示す模式図。

【図2】実施例1の防曇膜の液体窒素温度での等温吸脱着曲線。

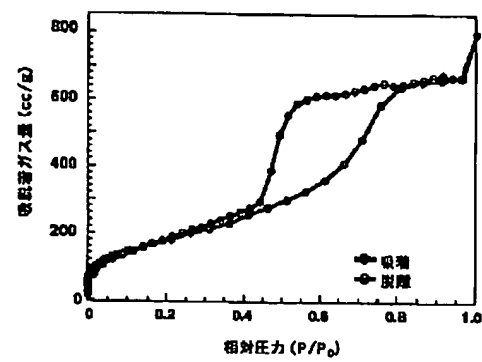
【符号の説明】

- 1：基板
- 2：柱状相
- 3：マトリックス相
- 4：複合膜
- 5：本発明の防曇膜
- 6：アモルファス前駆体膜

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**